



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 18 812 A 1

⑤1 Int. Cl.®:
C 02 F 1/46

⑳ Aktenzeichen: P 44 18 812.9
㉑ Anmeldetag: 30. 5. 94
㉒ Offenlegungstag: 7. 12. 95

DE 44 18 812 A 1

㉑ Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

㉒ Erfinder:
Neumeister, Herbert, Dr., 52428 Jülich, DE; Fürst,
Leander, 52428 Jülich, DE; Flucht, Reinhold, 52428
Jülich, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Einfach- und Mehrfachelektrolysezellen sowie Anordnungen davon zur Entionisierung von wäßrigen Medien

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf Einfach- und Mehrfachelektrolysezellen sowie auf Anordnungen davon zur Entionisierung von wäßrigen Lösungen. Dafür ist eine elektrochemische Zelle ausgestattet mit Zu- und Abläufen für die durch Ionenaustausch zu behandelnde Lösung sowie mit Solestromzuführung und -ableitung. Sie ist ferner ausgestattet mit Ionenaustauscher und mit Elektroden, an die sich nach innen die Elektrodenräume anschließen, zwischen denen sich, durch Membranen getrennt, ein Soleraum befindet. Ziel der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle dieser Art, die durch das angelegte elektrische Feld und den angelegten elektrischen Strom direkt kontrolliert und geregelt werden kann. Hierzu grenzt der Soleraum unmittelbar an die Elektrodenräume an und die Elektrodenräume sind mit Ionenaustauschermaterial gefüllt, wobei der Kathodenraum Anionenaustauscher und der Anodenraum Kationenaustauscher enthält. Weiterhin befinden sich die Elektroden in direktem Kontakt mit den Anionen- und Kationenaustauscherharzbetten. Mehrfachelektrolysezellen bestehen aus mindestens zwei Zellen der genannten Art, die nebeneinander derart angeordnet sind, daß entweder gleichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und eine gemeinsame Elektrode besitzen oder unterschiedlichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und diese durch eine bipolare Membran oder eine bipolare Elektrode voneinander getrennt sind.

DE 44 18 812 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 049/51

9/28

Die Erfindung bezieht sich auf eine elektrochemische Zelle gemäß den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1, auf Mehrfachelektrolysezellen sowie auf Anordnungen von Einfach- und Mehrfachelektrolysezellen.

Für die Entionisierung von wäßrigen Lösungen, insbesondere bei der Herstellung von Reinstwasser, sind heute Elektrodialysezellen mit Mischbett-Technik in Gebrauch. Dabei ist eine Elektrodialyseeinheit gemäß der europäischen Patentanmeldung 0 170 895 so konzipiert, daß zwischen Kathode und Anode Kanäle ausgebildet sind, die voneinander durch kationen- und anionenpermeable Membranen getrennt sind. Die jeweils an den beiden seitlichen Enden der Zelle angeordneten Elektrodenräume sind als Soleräume ausgebildet, die einen Solestrom führen. Auf beide Solekanäle folgt zum Inneren der Zelle hin jeweils ein mit Ionenaustauscher gefüllter Raum, die ein Mischbett aus sowohl Anionen- als auch Kationenaustauscherharz enthalten. Beide Harzkanäle werden wiederum durch einen in der Mitte der Elektrodialyseeinheit angeordneten Solekanal voneinander getrennt (vgl. auch GIT Fachz. Lab. 3/94, S. 190—198). Eine solche Elektrodialysezelle läßt sich erweitern, indem zwischen den als Soleräumen ausgebildeten Elektrodenräumen weitere Harz- und Solekanäle in alternierender Folge zwischengeschaltet werden.

Derartige mit Mischharzen gefüllte Elektrodialysezellen haben jedoch den Nachteil, daß eine elektrochemische Regeneration des Ionenaustauscherbettes nur gewährleistet ist, wenn Wasser in Protonen und Hydroxylionen dissoziiert.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine elektrochemische Zelle zu schaffen, die durch das angelegte elektrische Feld und den angelegten elektrischen Strom direkt kontrolliert und geregelt werden kann. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, Mehrfachelektrolysezellen sowie Anordnungen von Einfach- und Mehrfachelektrolysezellen zu schaffen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Elektrodenräume mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sind, und zwar der Kathodenraum mit Anionenaustauscher und der Anodenraum mit Kationenaustauscher, und daß sich die Elektroden in direktem Kontakt mit den Anionen- bzw. Kationenaustauscherharzbetten befinden, und daß weiterhin der Soleraum unmittelbar an die Elektrodenräume angrenzt. Dies hat zur Folge, daß die zur Regeneration der Harzbetten nötigen H^+ - bzw. OH^- -Ionen direkt im Harzbett erzeugt werden und dadurch den entsprechenden Ionenaustauscher regenerieren, was einen kontinuierlichen Betrieb der Zelle ermöglicht und eine elektrochemische Regeneration der Harzbetten vom Eingang bis Ausgang der Harzkammern bewirkt. Die Regeneration und der stationäre Beladungszustand des Harzes kann bei der erfindungsgemäßen Zelle durch Variation der angelegten Stromdichte kontrolliert und geregelt werden. Weiterhin ist die erfindungsgemäße Zelle durch den vereinfachten Zellaufbau mit nur wenigen Zellräumen und nur wenigen Membranen sehr bedienungs- und wartungsfreundlich.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zelle besteht darin, daß durch die Entwicklung oxidativer Gase an den Anoden direkt im Hauptstrom des zu behandelnden Wassers eine mögliche Keimbildung im Harzbett und im Reinstwasser vermieden oder vermindert wird.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zelle be-

steht darin, daß durch Umsetzung von gelöstem Sauerstoff an den Kathoden Anionenaustauscherharze, insbesondere solche mit quarternären Trimethylammoniumgruppen gegen oxidativen Abbau geschützt werden. Der entstehende Wasserstoff an den Kathoden verstärkt diese Wirkung noch.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle kann weiterhin zu einer Mehrfachelektrolysezelle ausgebaut werden, indem mindestens zwei der Zellen derart nebeneinander angeordnet werden, daß gleichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und eine gemeinsame Elektrode besitzen oder daß unterschiedlichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und diese durch eine bipolare Membran oder eine bipolare Elektrode voneinander getrennt sind. Derart aufgebaute Mehrfachelektrolysezellen sind insbesondere von Vorteil für eine effektive Nutzung der Elektroden. Es kann allein durch Hinzufügen einer Elektrode und zweier Ionenaustauschermembranen die Kapazität der Zelle verdoppelt werden. Durch den Aufbau von Mehrfachelektrolysezellen wird ebenfalls die örtliche Stromdichte über die Kammerlänge konstanter gehalten. Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen sind Mehrfachelektrolysezellen, die aus einer beliebigen Kombination von Zellen mit Elektrodenräumen, die eine gemeinsame Elektrode besitzen, und solchen, die durch eine bipolare Membran oder eine bipolare Elektrode voneinander getrennt sind, bestehen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Einfach- oder Mehrfachelektrolysezellen in beliebiger Kombination in Serie hintereinandergeschaltet werden. Derartige Schaltungen haben die vorteilhafte Wirkung, daß in den verschiedenen Zellen unterschiedliche Stromdichten angelegt werden können, so daß beide Zellen jeweils unter der Grenzstromdichte betrieben werden können. Dadurch ist eine verbesserte Stromausbeute des Systems gegeben.

Ein weiterer Vorteil von in Serie geschalteten Mehrfachelektrolysezellen besteht darin, daß zwischen den Zellen ein solcher räumlicher Abstand aufgebaut werden kann, daß die Teilentionisierung in einer Zentralstation und die Vollentionisierung zu Reinstwasser nahe am Endverbraucher durchgeführt wird.

Wenn zudem die Solezuführung im Hinblick auf die miteinander kombinierten Elektrolysezellen im Gegenstrom zu der durch Ionenaustausch zu behandelnden Lösung erfolgt, führt dies außerdem zu der vorteilhaften Wirkung, daß durch Verminderung der Rückdiffusion in der zweiten Elektrolysezelle die Reinstwasserqualität verbessert wird.

Vorzugsweise wird desweiteren die Solezuführung vom Zulauf für die durch Ionenaustausch zu behandelnde Lösung abgezweigt. Dies hat den Vorteil, daß der Solestrom nach dem Durchströmen der Soleräume wieder der zu behandelnden Lösung in einer Vorbehandlungsstufe zugeführt werden kann und damit die Entstehung von Soleabwasser vermieden wird.

Zusätzlich werden die den Solestrom führenden Soleräume der erfindungsgemäßen Zellen mit netzartigem Spacer und/oder mit Ionenaustauscherharz(en) gefüllt, wobei das Ionenaustauscherharz sowohl Anionenaustauscher als auch Kationenaustauscherharz oder auch eine Mischung von beiden sein kann. Durch die Harzfüllung wird die Ionenleitfähigkeit im Soleraum erhöht und dadurch die Gesamtzellspannung wesentlich vermindert. Nach Beendigung des Deionisationsprozesses kann der Solestrom dann in eine Vorbehandlungsstufe zurückgeführt werden, z. B. auf den Eingang einer

vorgeschalteten Umkehrosiose, so daß letztendlich nur entionisiertes Medium entsteht und das Verhältnis von Reinstwasser zu Rohwasser verbessert wird.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zellen ist, daß die Membranen, die die Soleräume von den Elektrodenräumen trennen, Anionenaustauscher- und Kationenaustauschermembrane sind.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen schematisch dargestellt und werden im folgenden näher erläutert:

Fig. 1 zeigt eine einfache elektrochemische Zelle, bei der der Kathodenraum 1 mit Anionenaustauscher und der Anodenraum 3 mit Kationenaustauscher gefüllt ist. An Kathodenraum 1 und Anodenraum 3 grenzt unmittelbar der Soleraum 2 an, der von den beiden Elektrodenräumen durch die Anionenaustauschermembran 4 und die Kationenaustauschermembran 5 getrennt ist. Über den Zulauf 6 wird die zu behandelnde Lösung zunächst durch den Kathodenraum 1 über den dort enthaltenden Anionenaustauscher und anschließend durch den Anodenraum 3 über den dort enthaltenden Kationenaustauscher geleitet. Das entionisierte Medium wird schließlich über den Ablauf 7 abgeführt. Vom Zulauf 6 des Hauptstroms zweigt die Solezuführung 8 ab, über die der Solestrom durch den Soleraum 2 geleitet wird. Dort nimmt der Solestrom die durch die Membranen 4 und 5 durchtretenden Anionen bzw. Kationen auf, die anschließend mit dem Solestrom über die Ableitung 9 abgeführt werden.

In Fig. 2 sind 2 Zellen der in Fig. 1 gezeigten Zelle so nebeneinander angeordnet, daß zwei Anodenräume nebeneinander liegen und eine gemeinsame Anode besitzen. Der dadurch entstandene Anodenraum 3 wird von den beiden Kathodenräumen 1, 1' durch die beiden Soleräume 2, 2' getrennt, wobei die Räume untereinander wiederum durch die Anionenaustauschermembranen 4, 4' und die Kationenaustauschermembranen 5, 5' abgegrenzt werden. Weiterhin ist beispielhaft skizziert, wie Haupt- und Solestrom durch eine solche Mehrfachelektrolysezelle geleitet werden können: Im dargestellten Fall wird über den Zulauf 6 die zu behandelnde Lösung im Gleichstrom zunächst durch beide Kathodenräume 1, 1' geleitet. Beide Teilströme werden anschließend wieder zu einem Hauptstrom zusammengeführt, der im Anodenraum 3 weiter deionisiert und schließlich über den Ablauf 7 abgeleitet wird. Der vom Zulauf 6 des Hauptstroms über die Zuführung 8 abgezweigte Solestrom wird zunächst durch den Soleraum 2 und anschließend durch den Soleraum 2' geleitet, so daß der Durchfluß dieses Stromes im Hinblick auf den Hauptstrom sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom erfolgt.

Die in Fig. 2 gezeigte Mehrfachelektrolysezelle kann je nach Bedarf weiter ausgebaut werden, indem eine oder mehrere der in Fig. 1 dargestellten Zelle so zugefügt werden, daß weitere, gleichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und eine gemeinsame Elektrode besitzen, so daß Kathoden- und Anodenraum in alternierender Weise aufeinanderfolgen und jeweils durch Soleräume voneinander getrennt werden.

Die in Fig. 3 dargestellte Mehrfachelektrolysezelle unterscheidet sich von der in Fig. 2 gezeigten Zelle insofern, als dort zwei Zellen gemäß Fig. 1 so nebeneinander angeordnet sind, daß an den Anodenraum 3 direkt der Kathodenraum 1' der angefügten Zelle anschließt, wobei beide Räume durch eine bipolare Membran 10

oder eine bipolare Elektrode 10 voneinander abgegrenzt sind. Auch in dieser Zeichnung ist beispielhaft der Durchfluß von Haupt- und Solestrom durch die einzelnen Räume der Zelle skizziert: Im hier dargestellten Fall erfolgt die Leitung der Ströme durch die Kammern der Zelle in alternierender Weise.

Auch die in Fig. 3 dargestellte Mehrfachelektrolysezelle kann weiter ausgebaut werden, indem ein oder mehrere weitere Zellen gemäß Fig. 1 in entsprechender Weise zugefügt werden.

Desweiteren können Zellen gemäß Fig. 1 sowohl nach dem in Fig. 2 als auch in Fig. 3 dargestellten Prinzip aneinandergefügt werden, so daß Mehrfachelektrolysezellen entstehen, in denen sowohl gleichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume mit gemeinsamer Elektrode als auch unterschiedlichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume, die durch ein bipolares Element voneinander getrennt sind, nebeneinander liegen.

In Fig. 4 sind 2 der in Fig. 2 dargestellten Zellen hintereinander geschaltet. Dabei wird der Hauptstrom der zu behandelnden Lösung zunächst durch die Zelle I wie bereits in Fig. 2 dargestellt und oben beschrieben geleitet. Nach Deionisierung des Mediums im Anodenraum 3 wird der Strom zur Zelle II geleitet und durchströmt diese in gleicher Weise wie Zelle I. Die Solezuführung erfolgt dagegen im Hinblick auf die beiden miteinander kombinierten Zellen im Gegenstrom zum Hauptstrom, d. h. der vom Hauptstrom abgezweigte Solestrom wird zunächst zur Zelle II geleitet. Dort durchströmt der Solestrom die beiden Soleräume 2 und 2' im Gleichstrom, wird danach der Zelle I zugeleitet und durchströmt dort ebenfalls die beiden Soleräume im Gleichstrom. Bei einer konkreten Ausführung gemäß Fig. 4 betrug der Hauptstrom 6 durch die Zellen I und II 130 l/h. Die Leitfähigkeit am Eingang betrug etwa 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, am Ausgang der Zelle I 0,8–0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und am Ausgang 7 der Zelle II 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C). Der Solestrom 8 betrug etwa 10 l/h mit einer Leitfähigkeit von ca. 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dieser Teilstrom kann über eine vorgeschaltete UO-Anlage wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Die an die Zellen I und II angelegten elektrischen Ströme betrugen 5 und 1 Ampere bei Harzvolumina von 0,8 l für Anionen- und Kationenharz pro Zelle.

In den Fig. 5 und 6 sind weitere Möglichkeiten der Hauptströmungsführung durch hintereinandergeschaltete Zellen dargestellt, wobei der Hauptstrom gemäß Fig. 5 über den Kathodenraum und gemäß Fig. 6 über den Anodenraum zugeleitet wird. Selbstverständlich sind die dargestellten Hauptströmungsführungen durch die hintereinandergeschalteten Zellen in beliebiger Weise kombinierbar.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle zur Entionisierung von wäßrigen Lösungen durch Ionenaustausch, ausgestattet mit Zu- (6) und Abläufen (7) für die durch Ionenaustausch zu behandelnde Lösung sowie mit Solestromzuführung (8) und -ableitung (9), ferner ausgestattet mit Ionenaustauscher und mit Elektroden, an die sich nach innen die Elektrodenräume, Kathoden- und Anodenraum (1, 3), anschließen, zwischen denen sich, durch Membranen (4, 5) getrennt, ein Soleraum (2) befindet, dadurch gekennzeichnet, daß der Soleraum (2) unmittelbar an die Elektrodenräume (1, 3) angrenzt und die Elektrodenräume mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sind, wobei der Kathodenraum (1) Anionenaustau-

scher und der Anodenraum (3) Kationenaustauscher enthält und sich die Elektroden in direktem Kontakt mit den Anionen- und Kationenaustauscherharzbetten befinden.

2. Mehrfachelektrolysezelle, bestehend aus mindestens 2 Zellen gemäß Anspruch 1, die nebeneinander derart angeordnet sind, daß gleichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und eine gemeinsame Elektrode besitzen.

3. Mehrfachelektrolysezelle, bestehend aus mindestens 2 Zellen gemäß Anspruch 1, die nebeneinander derart angeordnet sind, daß unterschiedlichen Elektroden zugeordnete Elektrodenräume nebeneinander liegen und diese durch eine bipolare Membran (10) oder eine bipolare Elektrode (10) voneinander getrennt sind.

4. Mehrfachelektrolysezelle, bestehend aus einer beliebigen Kombination von Zellen gemäß Anspruch 2 und 3.

5. Mindestens 2, in beliebiger Kombination in Serie hintereinander geschaltete Einfach- oder Mehrfachelektrolysezellen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

6. Elektrolysezellen nach Anspruch 5, die so geschaltet sind, daß die Solezuführung (8) im Hinblick auf die miteinander kombinierten Elektrolysezellen im Gegenstrom zu der durch Ionenaustausch zu behandelnden Lösung erfolgt.

7. Einfach- und/oder Mehrfachelektrolysezelle(n) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Solezuführung (8) vom Zulauf für die durch Ionenaustausch zu behandelnde Lösung (6) abzweigt.

8. Einfach- und/oder Mehrfachelektrolysezelle(n) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die den Solestrom führenden Soleräume (2) mit netzartigem Spacer und/oder mit Ionenaustauscherharz gefüllt sind.

9. Einfach- und/oder Mehrfachelektrolysezelle(n) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionenaustauscherharz Anionenaustauscher- oder Kationenaustauscherharz oder eine Mischung von beiden ist.

10. Einfach- und/oder Mehrfachelektrolysezelle(n) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die die Soleräume (2) von den Elektrodenräumen (1, 3) trennenden Membrane (4, 5) Anionenaustauschermembrane (4) und Kationenaustauschermembrane (5) sind.

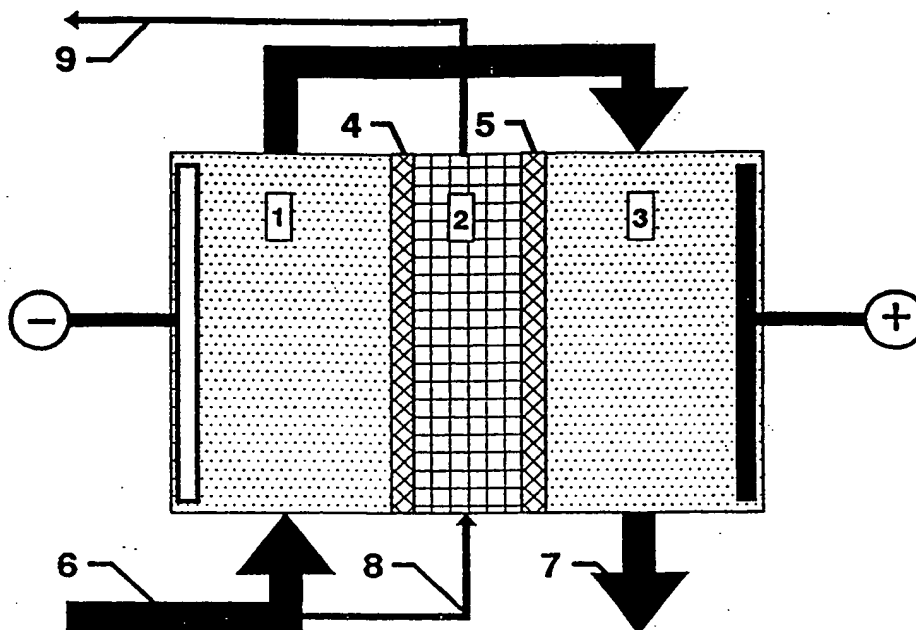
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

50

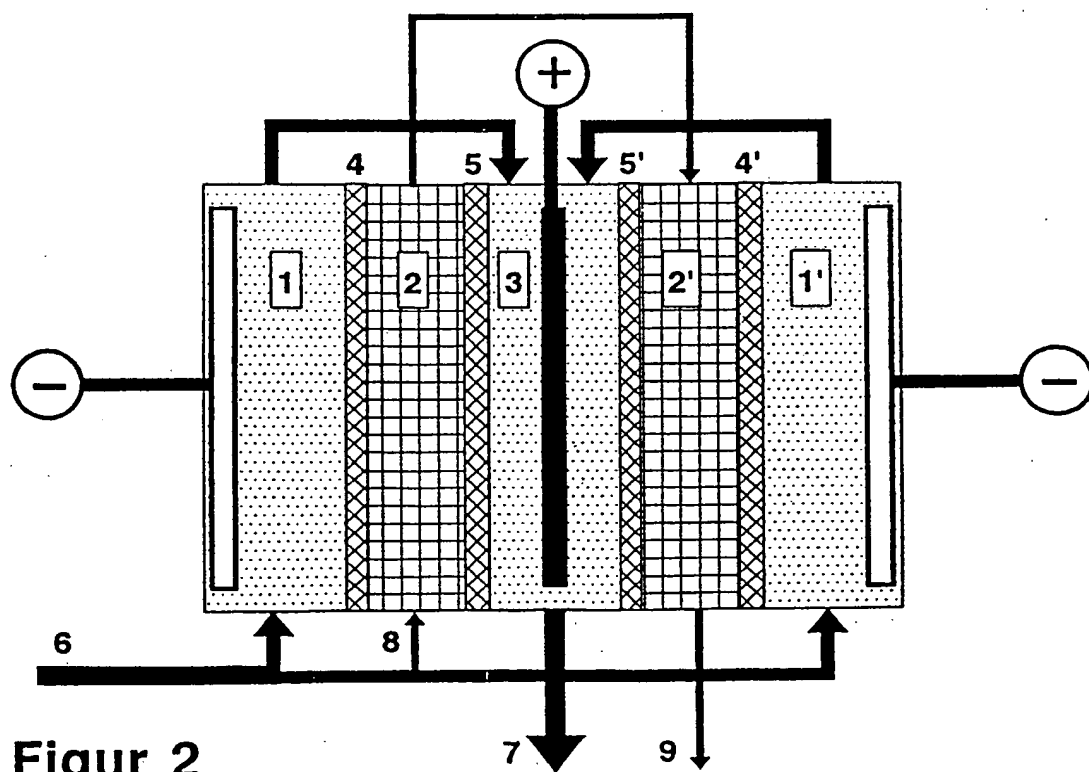
55

60

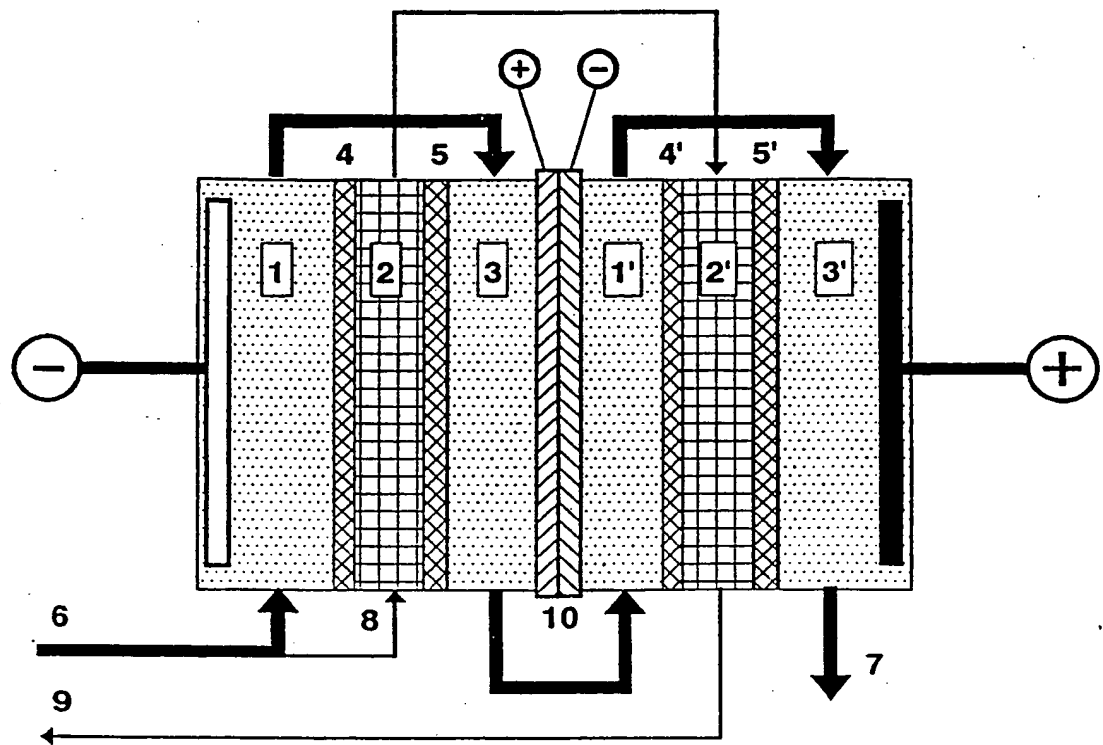
65



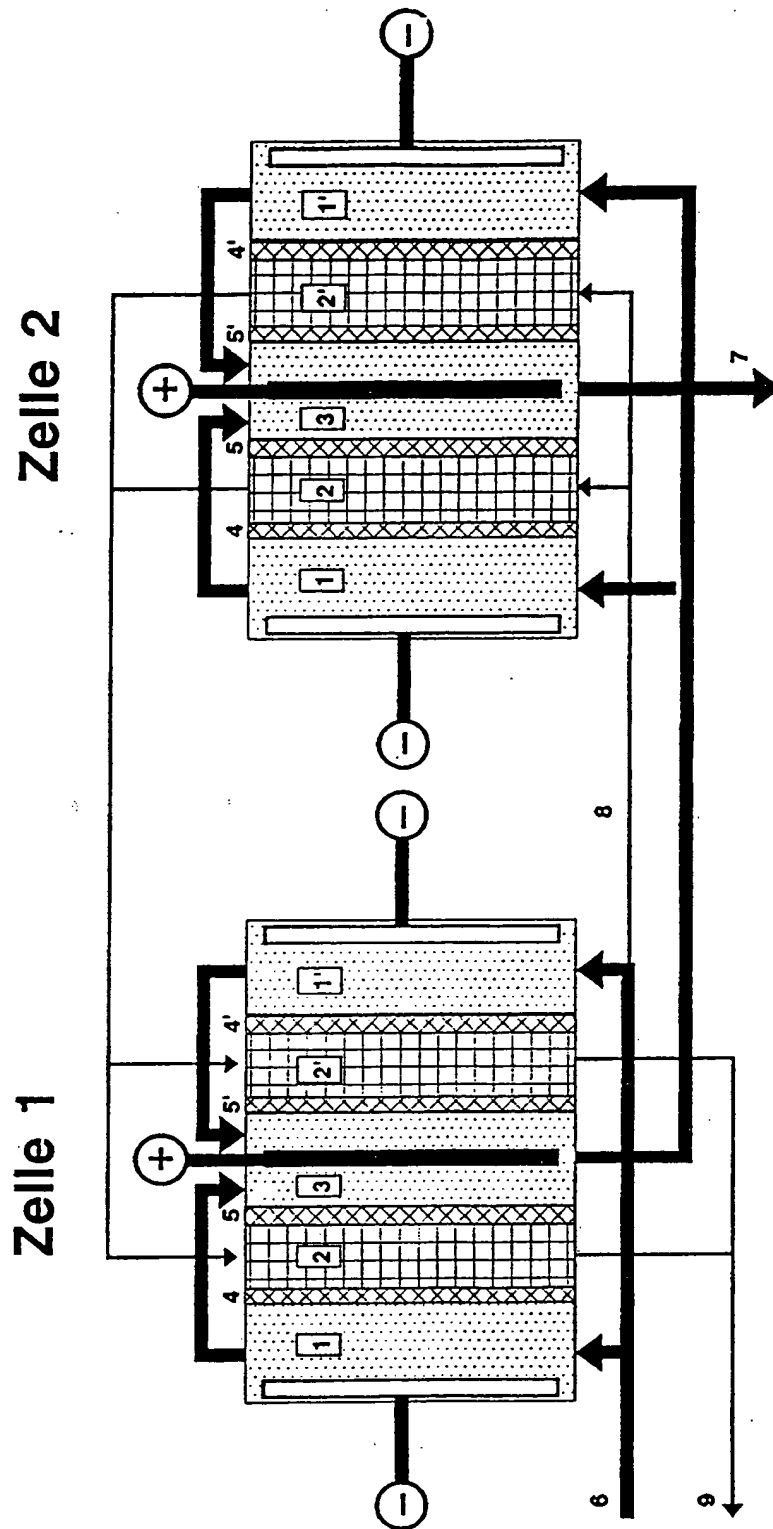
Figur 1



Figur 2



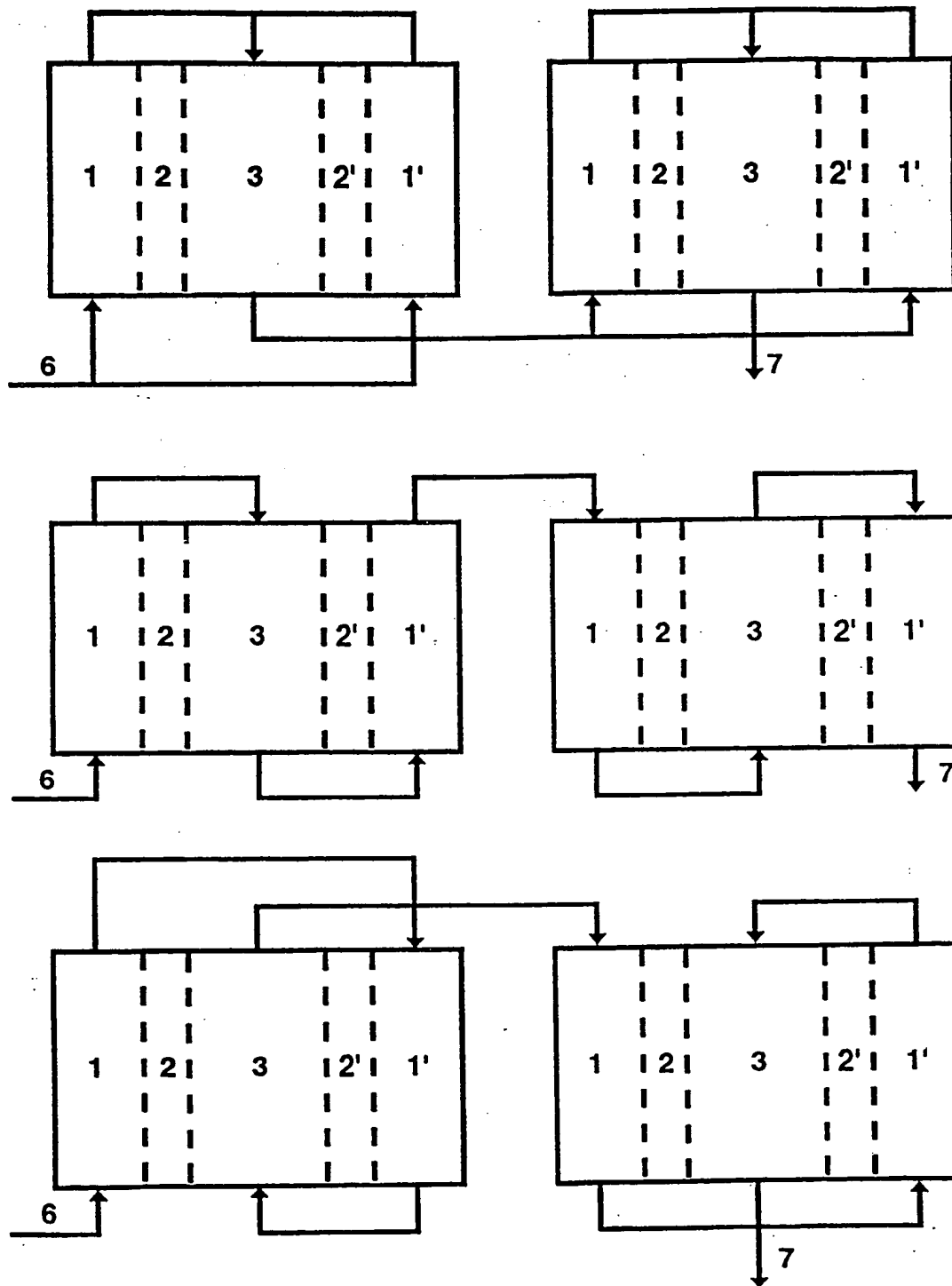
Figur 3



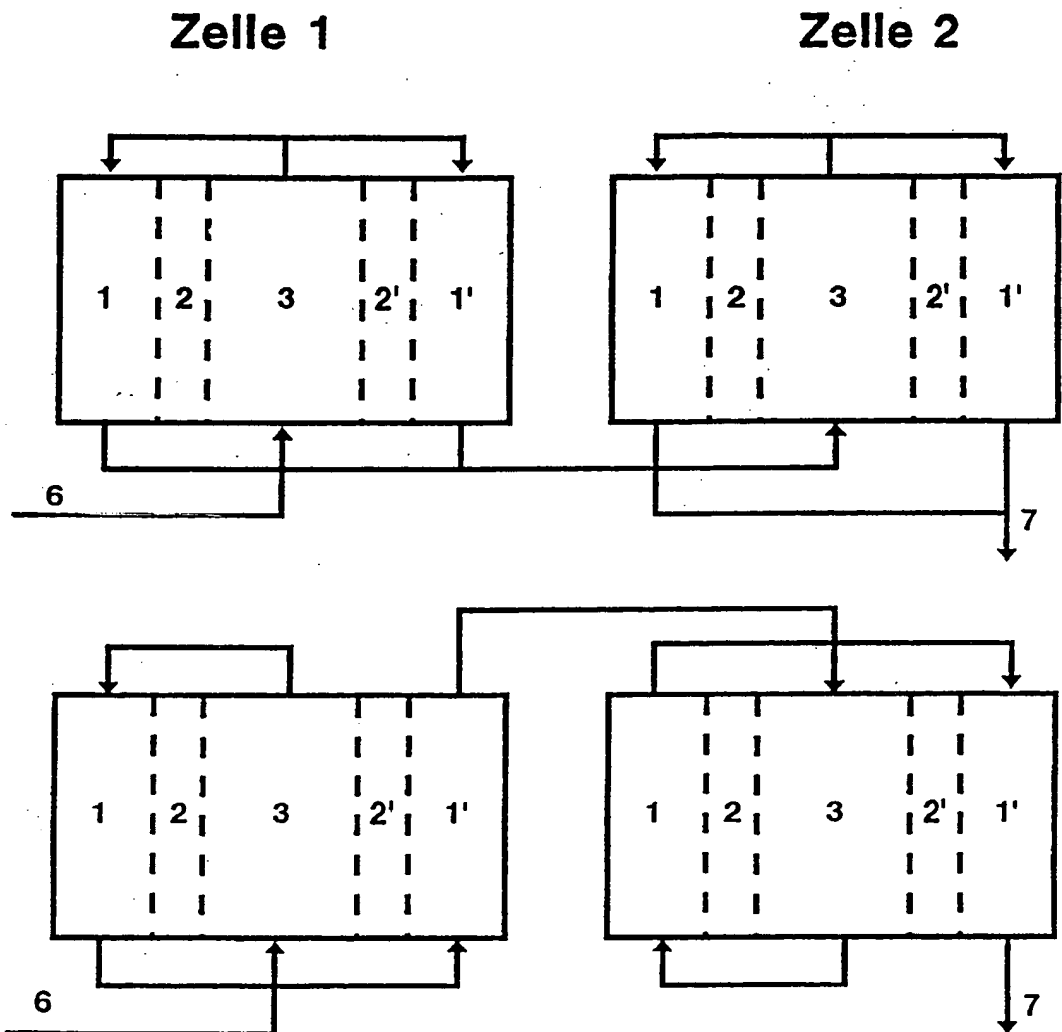
Figur 4

Zelle 1

Zelle 2



Figur 5



Figur 6